Über

Kondensationsprodukte des 2.4-Dinitrotoluols

und den

2.4-Dinitrobenzaldehyd.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Hahnenkamm

aus Kassel (Hessen).

München im Dezember 1902.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Über
Kondensationsprodukte des 2.4-Dinitrotoluols
und den
2.4-Dinitrobenzaldehyd.

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Wilhelm Hahnenkamm
aus Kassel (Hessen).

München im Dezember 1902.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0100

Auf den negativen Charakter des Phenylrestes ist von Viktor Meyer in seinen bekannten Abhandlungen: „Über die negative Natur der Phenylgruppe“[1]) und „Über die negative Natur organischer Radikale“[2]) zuerst hingewiesen worden. Allerdings ist der Einfluſs, den der Phenylrest des Toluols auf den Methylwasserstoff desselben ausübt, nur ein geringer, denn das Phenyl ist eine relativ nur schwachnegative Gruppe. Durch Substitution von Phenylwasserstoff durch stärker negative Gruppen aber kann der Methylwasserstoff des Toluols eine bedeutende Beweglichkeit erlangen. In dieser Richtung hat Reisert[3]) die Nitrotoluole studiert.

Schon vor ihm hatte sich Greiff[4]) mit der Untersuchung der Einwirkung von Brom auf o-Nitrotoluol beschäftigt und hierbei merkwürdigerweise Dibromanthranilsäure erhalten.

Klinger[5]) untersuchte die Einwirkung von alkoholischem Kali auf p-Nitrotoluol und O. Fischer und Hepp[6]) sowie Bender[7]) wiesen bei demselben Versuch nach, daſs die Methylgruppe bei gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe oxydiert wird. Es entstehen hierbei Derivate des Stilbens mit partiell reduzierten Nitrogruppen.

Reisert versuchte die drei Nitrotoluole mit Oxalester zu kondensieren. Er fand, daſs die Kondensation nur bei o- und p-Stellung der Nitro- zur Methylgruppe eintrat, nicht aber bei m-Stellung. Die Reaktion verläuft unter spontaner Verseifung nach dem Schema:

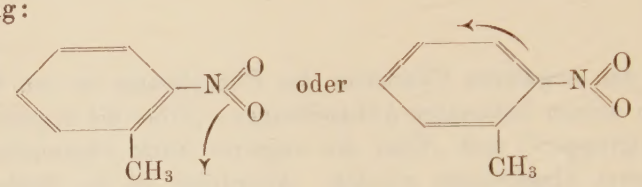
---

1) B. 20, 534 (1887).
2) B. 20, 2944 (1887).
3) B. 30, 1030 (1897).
4) B. 26, 1085. A. d. Ch. 285, 25 und 295, 339.
5) B. 16, 941 (1883).
6) B. 26, 2231 (1893).
7) B. 28, 422 (1895).

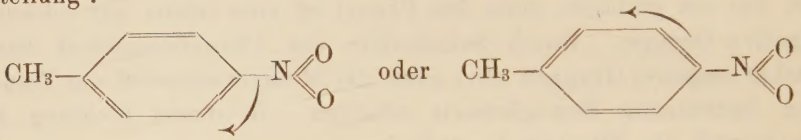
$$NO_2—C_6H_4CH_3 + C_2H_5OCOCOOC_2H_5 =$$
$$C_2H_5OH + NO_2—C_6H_4CH_2—COCOOC_2H_5.$$

Dafs m-Nitrotoluol nicht in gleicher Weise mit Oxalester reagiert, ist auf den ersten Blick befremdlich; man findet aber eine Erklärung, wenn man in Erwägung zieht, dafs wohl bei o- und p-Stellung, nicht aber bei m-Stellung, ein System konjugierter Doppelbindungen vorhanden ist:

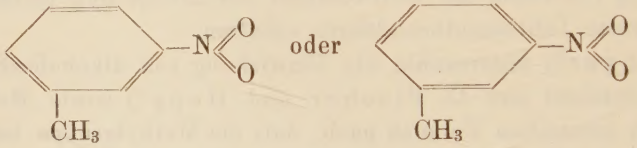
o-Stellung:



p-Stellung:



m-Stellung:



Angeli und Angelica[1]) fanden ferner, dafs p-Nitrotoluol mit Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat das Oxim des p-Nitrobenzaldehyds gab:

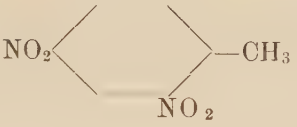
$$NO_2C_6H_4CH_3 + ONOC_5H_{11} = NO_2C_6H_4CH = NOH + C_5H_{11}OH.$$

Die nämliche Reaktion wurde von Lapworth[2]) mit o-Nitrotoluol ausgeführt.

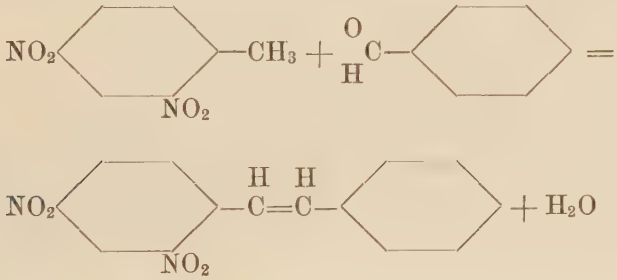
---

1) Ch. Centralblatt 1899 II, 374.
2) Ch. Centralblatt 1900, 1273.

Thiele und Escales[1]) untersuchten das 2.4-Dinitrotoluol:



und fanden, dafs dasselbe mit Aldehyden kondensierbar ist. Wegen der schnellen Veränderlichkeit des Dinitrotoluols gegen Alkalien war die Verwendung derselben als Kondensationsmittel nicht angängig. Da indessen der acidificierende Einfluſs zweier Nitrogruppen die Methylwasserstoffatome aufserordentlich beweglich gemacht hatte, gelang die Kondensation bei Anwendung so schwacher Basen wie Piperidin und Diäthylamin. Aus Dinitrotoluol und Benzaldehyd wurde auf diese Weise Dinitrostilben dargestellt:



dessen Verhalten von Thiele und Escales eingehend studiert wurde.

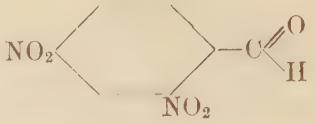
Gleichzeitig mit dieser Arbeit gelang es Sachs[2]), nach vergeblichen Versuchen mit o- und p-Nitrotoluol, das 2.4-Dinitrotoluol mit Nitrosodimethylanilin zu kondensieren. Er erhielt das p-Dimethylamidoanil des 2.4-Dinitrobenzaldehyds:

$$C_6H_3(NO_2)_2CH{=}NC_6H_4 . N(CH_3)_2.$$

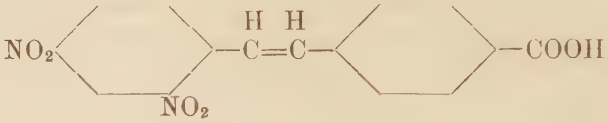
---

1) B. 34, 2842 (1901).
2) B. 35, 1224 (1902).

Es schien nun möglich, durch Oxydation des Dinitrostilbens zum 2.4-Dinitrobenzaldehyd:

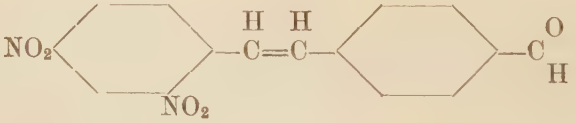


zu gelangen, einem Körper, von dem eine voraussichtlich grofse Reaktionsfähigkeit zu erwarten war. Da es indessen schwierig schien, das Dinitrostilben wegen seiner Wasserunlöslichkeit mit gelinden Oxydationsmitteln erfolgreich zu behandeln, so wurde zunächst versucht, ein wasserlösliches Derivat vom Dinitrostilben zu erhalten. Als solches wurde die 2.4-Dinitrostilben-4′-karbonsäure:

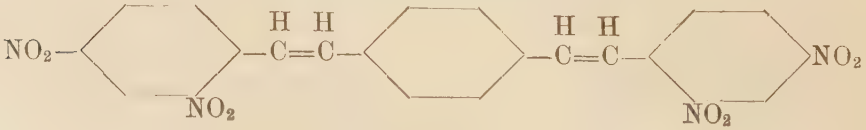


auf folgendem Wege dargestellt.

2.4-Dinitrotoluol wurde in einer analogen Weise, wie mit Benzaldehyd, mit Terephtalaldehyd kondensiert. Es entstehen hierbei, wie zu erwarten war, gleichzeitig zwei Kondensationsprodukte, nämlich 2.4-Dinitrostilben-4′-aldehyd:



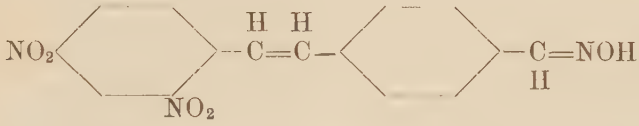
und ein zweifaches Kondensationsprodukt mit Terephtalaldehyd, nämlich Tetranitrodistyrenylbenzol:



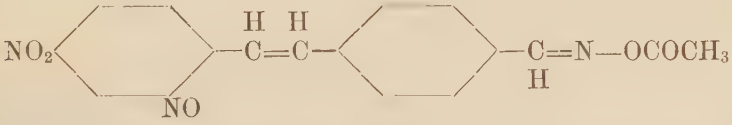
die vermöge der Schwerlöslichkeit des letzteren Körpers in nahezu sämtlichen gebräuchlichen Agentien leicht zu trennen sind.

Versuche, den Dinitrostilbenaldehyd in Eisessiglösung mit Chromsäure zur Karbonsäure zu oxydieren, zeitigten keinen Erfolg. Ich schlug deshalb einen anderen Weg ein, der versprach, aufser der Karbonsäure noch eine ganze Reihe von bisher unbekannten Stilbenabkömmlingen zu liefern.

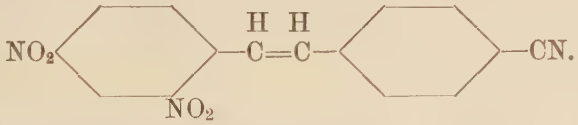
Den Dinitrostilbenaldehyd führte ich zu dem Zweck durch Kochen seiner Lösung in Eisessig mit Hydroxylaminazetatlösung in sein Oxim:



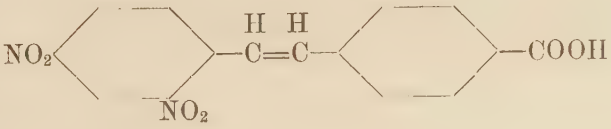
und dieses durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in sein Oximazetat über:



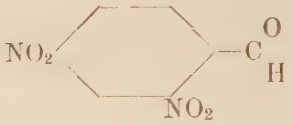
Mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid liefs sowohl aus dem Oximazetat wie aus dem Oxim des Dinitrostilbenaldehyds sein Nitril entstehen.



Die Verseifung des 2.4-Dinitrostilben-4′-Nitril durch Erhitzen desselben mit Eisessig und Salzsäure im Einschmelzrohr brachte schliefslich die 2,4-Dinitrostilben-4′-karbonsäure zuwege:

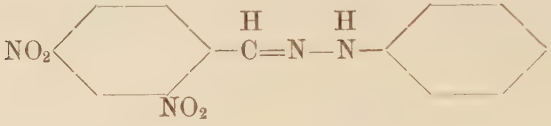


Die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Dinitrostilbenkarbonsäure, die auf die Weise dargestellt wurde, dafs man die Säure in wässerigem Ammoniak löste, die berechnete Menge Soda hinzugab und durch Einleiten von Wasserdampf das Ammoniak entfernte, wurde mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Es gelang nun tatsächlich, den gesuchten 2.4-Dinitrobenzaldehyd:

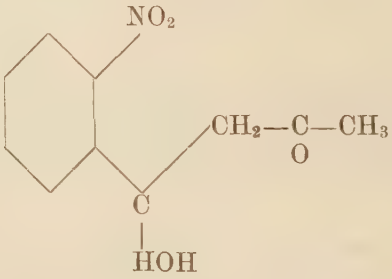


zu erhalten.

Zur Charakterisierung wurde sein Phenylhydrazon:



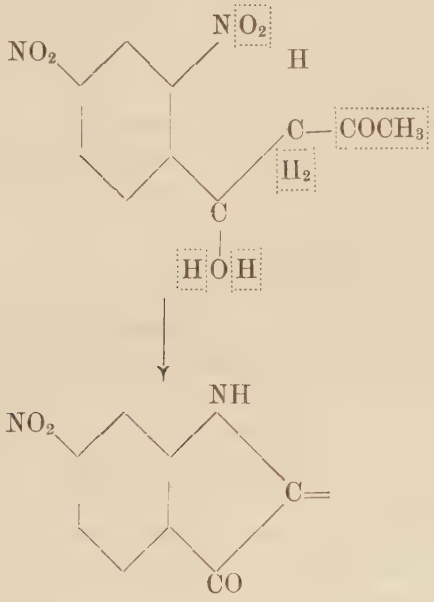
dargestellt; als besonders charakteristisch erwies sich die leicht eintretende Bildung von Dinitroindigo mittels Azeton und Soda beim Erwärmen, die selbst noch kleine Mengen des Aldehyds erkennen liefs. Die Reaktion wird im Sinne der von v. Baeyer und Drewsen[1]) bewirkten Kondensation von Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd und Azeton durch Zusatz geringer Mengen Alkali verlaufen. v. Baeyer gelang es hierbei, o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon:



1) B. 15, 2356 (1882).

als Zwischenprodukt festzuhalten, das durch geringe Mengen wässerigen Alkalis in Indigo zerfiel.

Von der Untersuchung des Dinitroindigos wurde indessen Abstand genommen. Es sei nur erwähnt, dafs 2.4-Dinitrobenzaldehyd mit Azeton und Soda (wir brauchen hier noch ein schwächeres Kondensationsmittel als verdünnte Alkalilauge) sich zu Dinitroindigo kondensieren läfst. Die Kondensation erfolgt unter Essigsäure- und Wasserabspaltung und gleichzeitiger intramolekularer Reduktion voraussichtlich nach dem Schema:



Nachdem nun der Dinitrobenzaldehyd und einige charakteristische Derivate dargestellt waren, schien es nicht schwer, denselben zu identifizieren, falls er sich auf anderem Wege erhalten liefs, und es war sehr wünschenswert, eine bequemere und billigere Darstellungsmethode für den Aldehyd zu erhalten.

Eine solche würde darin bestanden haben, wenn man p-Nitrobenzaldehyd zum 2.4-Dinitrobenzaldehyd hätte nitrieren können.[1]) Es wurden mehrere Versuche in dieser Richtung unternommen.

---

1) Vergl. auch Cohn, B. 25, 1266 (1902).

Als besonders geeignet erschien uns der Weg, der von Bamberger[1]) und Kirpel[2]) zur Herstellung von Dimethylnitramin durch Nitrierung von Dimethylamin eingeschlagen worden war. p-Nitrobenzaldehyd wurde in Schwefelsäure-Essigsäureanhydridlösung mit der berechneten Menge Salpetersäure behandelt. Es konnte aber kein höher nitrierter Aldehyd gefunden werden; statt einer Nitrierung war eine Oxydation durch die Salpetersäure hervorgerufen worden.

Ebenso verliefen Nitrierungsversuche von p-Nitrobenzaldehyd in rauchender Schwefelsäure mit Salpeter resultatlos.

Sehr überraschen konnte dies nicht, da vorauszusehen war, dafs zwei Substituenten wie die $N\langle^{O}_{O}$- und die $C\langle^{O}_{H}$-Gruppe dem Eintritt eines weiteren Substituenten einen grofsen Widerstand entgegensetzen würden.

Ein anderer Weg, auf dem es gelang, den 2.4-Dinitrobenzaldehyd zu bekommen, und der gleichzeitig eine wesentliche Verkürzung des Verfahrens war, führte zum Dinitrostilben als Ausgangsmaterial zurück. Dinitrostilben wurde nach einer von Dr. Escales freundlich zur Verfügung gestellten Weise mit rauchender Schwefelsäure in die Monosulfosäure[3]) übergeführt und das Sulfurierungsprodukt in wässeriger eiskalter Lösung mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert.

Von den durch die Oxydation entstandenen Spaltungsprodukten sind Dinitrobenzaldehyd sowie die seit langem bekannte Dinitrobenzoesäure ätherlöslich und von einander durch Schütteln mit Natriumazetatlösung trennbar. Auf diesem Wege wurden Ausbeuten bis zu 30 % an 2.4-Dinitrobenzaldehyd erzielt.

Ein Nachteil bei dieser Darstellung des Aldehyds lag geradeso wie bei der aus Dinitrostilbenkarbonsäure in dem Umstand, dafs bei der Oxydation dieser Säuren in wässeriger Lösung schon bei geringen Mengen angewandter Substanz grofse Flüssigkeitsmengen das Arbeiten ungemein erschwerten.

Der Versuch, das Sulfurierungsprodukt des Dinitrostilbens nach einem vor wenigen Jahren veröffentlichten Patentverfahren[4]) durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure bei mäfsiger Tempe-

1) B. 28, 402 (1895).
2) B. 28, 527 (1895).
3) Inzwischen veröffentlicht; vergl. B. 35, 4146 (1902).
4) Patent Nr. 107722. Société Chimique des usines du Rhône. — Friedländer V, 1897—1900, 96.

ratur zu oxydieren, führte zu dickflüssigen, stark verschmierten Mafsen und gab nur sehr unbeträchtliche Mengen an Dinitrobenzaldehyd.

Da ich beobachtet hatte, dafs Dinitrobenzaldehyd eine geradezu erstaunliche Beständigkeit gegen gewöhnliche wie rauchende Salpetersäure aufwies, so dafs er selbst nach stundenlangem Erhitzen mit diesen Säuren nicht seine Aldehydeigenschaften einbüfste, wurden Versuche zur direkten Oxydation von Dinitrostilben mit Salpetersäure angestellt.

2.4-Dinitrostilben wurde zu dem Zweck sechs Stunden mit konz. Salpetersäure gekocht. Es entstanden hierbei, aufser einem bisher noch nicht bekannten Tetranitrostilben vom Schmelzp. 195—196°, nitrierte Benzoesäuren, Dinitrobenzaldehyd und Benzaldehyd. Die Trennung der Säuren von den Aldehyden geschah durch Schütteln mit Natriumazetat- und Bisulfitlösung und die der Aldehyde untereinander nach der Zersetzung ihrer Bisulfitverbindungen mit verdünnter Salpetersäure durch Wasserdampfdestillation.

Das Auftreten von Tetranitrostilben bei der Oxydation von Dinitrostilben mit Salpetersäure zeigt, wie sich auch bei den Versuchen von Thiele und Escales[1]) zur Herstellung des 2.4-Dinitrostilbendibromids erwiesen hat, dafs die Reaktionsfähigkeit der Äthylendoppelbindung im Dinitrostilben sehr gering geworden ist. Noch beständiger scheint die Äthylendoppelbindung im Tetranitrostilben zu sein. Oxydationsversuche, die zur Ortsbestimmung der Nitrogruppen unternommen wurden, lehrten, dafs Tetranitrostilben in Eisessiglösung gegen Chromsäure beständig ist und dafs es von einem Chromsäure-Schwefelsäuregemisch nicht angegriffen wird. Die Oxydation gelang bei einer Lösung von Tetranitrostilben in Azeton durch Behandlung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Azeton oder durch mehrstündiges Kochen von fein verteiltem Tetranitrostilben mit wässeriger alkalischer Permanganatlösung am Rückflufskühler.

Dafs die Anordnung der Nitrogruppen im Tetranitrostilben keine symmetrische sein kann, ist bekannt, denn der Körper ist verschieden von dem Tetranitrostilben, das von Krasusky[2]) aus o-p-Dinitrobenzylchlorid dargestellt worden ist und den Schmelzp. 264—266° hat. Ferner konnte o-Nitrobenzoesäure isoliert werden. Trinitrobenzoesäure resp. Trinitrobenzol sowie Dinitrobenzoesäure waren hingegen nicht nachweisbar vorhanden, was in der Unbeständigkeit der

1) B. 34, 2842 (1901).
2) B. 29, Ref. 93 (1896).

betreffenden Körper gegen alkalische Oxydationsmittel zu suchen ist. Mithin stellt das Tetranitrostilben vom Schmelzp. 195—196° entweder ein Stilben vor, das im einen Benzolkern drei Nitrogruppen und im anderen eine Nitrogruppe enthält, oder aber ein Stilben, das im einen Benzolkern zweifach und im anderen Benzolkern und in der Seitenkette je einfach nitriert ist.

Einige weitere Versuche, die zur Herstellung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds angestellt wurden, bestanden darin, dafs 2.4-Dinitrotoluol in analoger Weise wie Dinitrostilben einer Oxydation mit rauchender Salpetersäure [1]) unterworfen wurde. Nach siebenstündigem Kochen war aber kein Aldehyd nachweisbar.

In gleicher Weise ergab ein Weg, der öfters zur Spaltung von doppelten Bindungen mit Erfolg angewandt worden war, das Erhitzen des Körpers mit alkoholischer Schwefelsäure im Einschmelzrohr beim Dinitrostilben kein positives Resultat.

Es war also gelungen, den 2.4-Dinitrobenzaldehyd auf drei verschiedenen Wegen zu erhalten. Zu seiner näheren Identifizierung wurden das Oxim, das Semikarbazon, das Phenylhydrazon und die Bisulfitverbindung hergestellt.

Leider waren die Ausbeuten bei den verschiedenen Wegen, die zur Herstellung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds eingeschlagen wurden, nicht hervorragend. Sie kamen bei dem besten, über die Dinitrostilbensulfosäure, nicht über 30 % hinaus. Als ich noch damit beschäftigt war, eine Verbesserung der Ausbeute auf diesem Wege zu erhalten, erschienen Publikationen von Franz Sachs [2]) mit Kempf und Everding und später von Cohn und Friedländer [3]), durch welche Darstellungen des Dinitrobenzaldehyds mit besserem Erfolge bewerkstelligt wurden.

Sachs und Kempf hatten durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit 2.4-Dinitrotoluol das p-Dimethylamidoanil des 2.4-Dinitrobenzaldehyds:

$$\begin{array}{r|l} C_6H_3(NO_2)_2CH & N—C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ O & H_2 \end{array}$$

1) Vergl. auch B. 3, 223 (1870).
2) B. 35, 842 (1902) und B. 35, 2704 (1902).
3) B. 35, 1265 (1902).

dargestellt und dieses mit verdünnter Salpetersäure zum 2.4-Dinitrobenzaldehyd gespalten.

Ferner war es Sachs und Everding möglich gewesen, aus 2.4-Dinitrobenzylchlorid und Anilin Dinitrobenzylanilin:

$$C_6H_5NH—CH_2C_6H_3(NO_2)_2$$

zu bekommen, dieses durch Oxydation in die zugehörige Benzylidenverbindung:

$$\underset{H_2}{C_6H_5N}=\underset{O}{\vdots}=CHC_6H_3(NO_2)_2$$

und durch Spaltung mit Mineralsäuren in den 2.4-Dinitrobenzaldehyd überzuführen.

Cohn und Friedländer waren gleichzeitig mit Sachs durch Oxydation des 2.4-Dinitrobenzylanilins in saurer Lösung zum Aldehyd gekommen.

Die Angaben erwähnter Autoren stimmen bezüglich des Schmelzpunktes und der Eigenschaften des Dinitrobenzaldehyds, des Phenylhydrazons, des Aldoxims, der Bisulfitverbindung und des Semikarbazons mit meinen Beobachtungen gut überein.

Nachdem nach diesem Verfahren die Darstellung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds bequemer ausführbar erschien, als es auf den von mir eingeschlagenen Wegen erreichbar war, brach ich die weiteren Arbeiten einer ausgiebigen Darstellung des Aldehyds ab, um der Frage näher zu treten, die mich zu seiner Darstellung geführt hatte. Es war dies die Alkalilöslichkeit des 2.4-Dinitrobenzaldehyds, die, von Thiele vermutet, vielleicht erfolgreich studiert werden konnte.

Thiele[1]) hatte bei den einfach nitrierten Benzaldehyden und dem Terephtalaldehyd beobachtet, daſs sie sich in konz. methylalkoholischem Kali leicht lösen. Diese Lösungen lassen sich bei genügend Alkali ohne Fällung mit Wasser verdünnen. Aus der wässerigen alkalischen Lösung der Aldehyde fallen dieselben mit Säuren (auch CO_2) unverändert aus. Danach war zu vermuten, daſs o-p-Nitrobenzaldehyd noch leichter alkalilöslich ist.

---

1) Privatmitteilung von Herrn Prof. Thiele.

Die Vermutung in bezug auf die Alkalilöslichkeit des Dinitrobenzaldehyds bestätigte sich. Der dargestellte Aldehyd löste sich in verdünnter kalter Natronlauge mit hellgelber Farbe ohne Zersetzung. Erst in der Wärme (auch beim Stehenlassen der alkalischen Lösung bei Zimmertemperatur) trat Braunfärbung und Zersetzung ein. Aus der eiskalt bereiteten alkalischen Lösung war es auch möglich, beim Eintragen derselben in eiskalte verdünnte Schwefelsäure den Dinitrobenzaldehyd unverändert wiederzugewinnen.

Es wäre nun sehr interessant gewesen festzustellen, in welcher Form der Aldehyd in der alkalischen Lösung vorhanden ist.

Die Annahme chinoider Formen, wie:

in der alkalischen Lösung erscheint deswegen nicht haltbar, weil auch der m-Nitrobenzaldehyd eine alkalilösliche Form bildet und weil die alkalische Lösung von o- und p-Nitrobenzaldehyd sowie vom o-p-Nitrobenzaldehyd nicht merklich gefärbt sind.

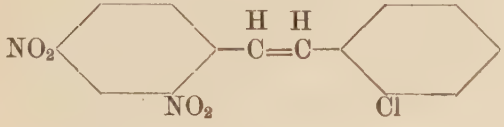
Zur Ermittlung der alkalilöslichen Form wurden bisher folgende Wege eingeschlagen:

Die eiskalte alkalische Lösung des Aldehyds versuchte man in der Kälte sowohl mit Benzoylchlorid als mit Monochloressigsäure in Reaktion zu bringen. Ferner wurde die eiskalte methylalkoholische alkalische Lösung des Dinitrobenzaldehyds mehrere Tage mit Jodmethyl in der Kälte behandelt.

Es war in allen diesen Fällen keine Reaktion der Halogenverbindungen mit dem Aldehyd bestimmt nachzuweisen, also noch kein Weg eingeschlagen worden, der Aufklärung über das seltsame Verhalten des 2.4-Dinitrobenzaldehyd beim Behandeln mit Alkalien gibt.

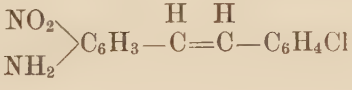
Es sind dann im experimentellen Teile noch einige Kondensationsprodukte beschrieben, von denen hier kurz folgendes erwähnt sei:

Die Kondensation von Dinitrotoluol mit o-Chlorbenzaldehyd, die analog der von Thiele[1]) und Escales beschriebenen mit Piperidin als Kondensationsmittel ausgeführt wurde, führte zum 2.4-Dinitro-2′-chlorstilben:



Die vollkommene Reduktion der Nitrogruppen dieser Verbindung auf dem gebräuchlichen Wege[2]) mit der berechneten Menge salzsaurer Zinnchlorür-Eisessiglösung ergab das 2.4-Diamido-2′-chlorstilben.

Eine partielle Reduktion der Nitrogruppen mit Schwefelammonium, wie sie von Beilstein[3]) zur Herstellung des o-Nitro-p-toluidin und von Thiele und Escales beim 2-Nitro-4-amidostilben erfolgreich angewandt worden war, liefs bei mir das Nitroamidochlorstilben:



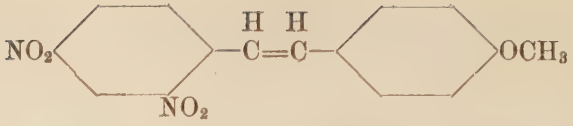
entstehen.

Hingegen mifslang die Reduktion der anderen Nitrogruppe, wie sie im Dinitrostilben ausführbar gewesen war, mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge salzsaurer Zinnchlorür-Eisessiglösung im Dinitrochlorstilben. Die Reduktion gab geringe Mengen Diamidoverbindung und lieferte unreduziertes Ausgangsmaterial zurück.

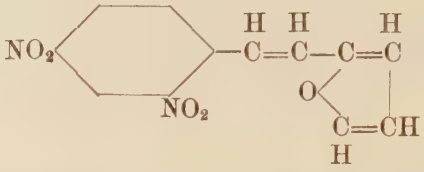
Ein weiterer Stilbenabkömmling wurde durch Kondensation von 2.4-Dinitrotoluol mit Anisaldehyd erhalten. Es entstand 2.4-Dinitro-4′-methoxystilben:

---

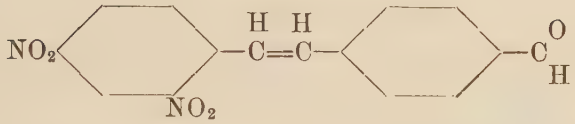
1) B. 34, 2842 (1901).
2) B. 28, 1412 (1895) und A. d. Ch. 305, 114 (1899).
3) A. d. Ch. 155, 14 (1870).



Die Kondensation von 2.4-Dinitrotoluol mit Furfurol führte zum Dinitrophenylfurfuräthylen:



2.4-Dinitrostilben-4′-aldehyd.



30 g Terephtalaldehyd und 40 g Dinitrotoluol werden durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen, mit 8 ccm Piperidin versetzt und unter eifrigem Umrühren mit dem Glasstab kondensiert. Nach ungefähr 10 Minuten ist das Kondensationsgemisch zu einer gelbroten Masse erstarrt, die herausgenommen, möglichst fein zerkleinert und mit Eisessig oder hochprozentiger Essigsäure gekocht wird. Beim Kochen geht nur ein Teil der gepulverten Masse in Lösung; ein ziegelrot gefärbter Körper, der ein höhermolekulares Kondensationsprodukt vorstellt, bleibt ungelöst zurück. Nach dem Abfiltrieren kristallisiert aus dem Eisessig Dinitrostilbenaldehyd aus. Ausbeute 32 g.

Ausbeute an Nebenprodukt (rotes Kondensationsprodukt) 14 g.

Dinitrostilbenaldehyd kristallisiert aus Eisessig in mikroskopisch kleinen, gelben Kristallen. Nach mehrfachem Umkristallisieren hat er den Schmelzp. 194—195°. Er ist in Alkohol, Äther und Gasolin schwer löslich, etwas löslich in Benzol und leicht löslich in Eisessig, Toluol, Chloroform und Essigäther.

Mit methylalkoholischem Kali gibt die kalte alkoholische Lösung des Aldehyds eine grünliche Färbung, die langsam in Bordeauxrot übergeht.

Analysen:

0,2117 g Substanz gaben 17 ccm N bei $10^1/_2{}^0$ und 725 mm.
0,1654 g „ „ 0,3661 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5N_2$:	Gefunden:
N 9,39 %	9,15 %
C 60,40 %	60,36 %
H 3,36 %	3,62 %

Tetranitrodistyrenylbenzol.

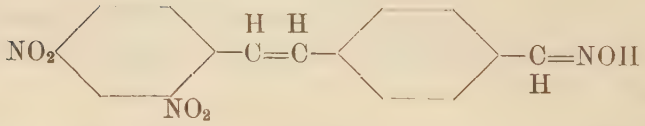
Der Körper entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dinitrostilbenaldehyd. In fast theoretischer Menge wird er gewonnen, wenn man $5^1/_2$ g 2.4-Dinitrotoluol mit 2 g Terephtalaldehyd zusammenschmilzt und nach Zusatz von 8—10 Tropfen Piperidin bis zum vollkommenen Festwerden auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Reinigung zerkleinert man die Masse und kocht mehrmals mit Eisessig aus oder kristallisiert aus Anilin um und wäscht mit Alkohol nach. Schmelzp. über 275°. Aus Anilin kristallisiert der Körper in roten Nädelchen. In Alkohol, Chloroform, Eisessig, Xylol ist er nicht merklich löslich, in Essigsäureanhydrid schwach löslich.

Analysen:

0,1730 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei $11^1{}_2{}^0$ und 725 mm.
0,1687 g „ „ 0,3539 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_8N_4$:	Gefunden:
N 12,12 %	12,06 %
C 57,14 %	57,21 %
H 3,03 %	3,22 %

2.4-Dinitrostilben-4'-aldoxim.



Zur heifsen Lösung von 8 g Dinitrostilbenaldehyd in 160 ccm Eisessig gibt man mit geringem Überschufs die berechnete Menge

Hydroxylaminazetatlösung (die man aus salzsaurem Hydroxylamin, Natriumazetat und Eisessig herstellt), läfst kurze Zeit kochen und stellt zur Vollendung der Reaktion noch zwei Stunden auf das Wasserbad. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert die Hauptmenge des Oxims aus; der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt. Ausbeute 8 g.

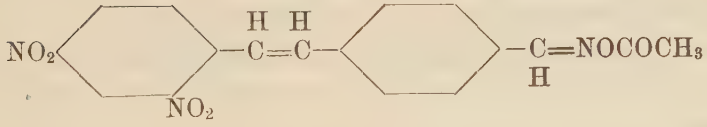
Das Oxim kristallisiert aus Eisessig in gelben Nädelchen. Schmelzp. 204—205°, darüber Zersetzung. Langsame Bestimmungen drücken den Schmelzpunkt herunter. Es ist in Azeton, Eisessig und Essigäther leicht löslich. Kali und Natronlauge lösen es schwer mit gelbroter Farbe, Ammoniak löst es sehr schwer, auf Säurezusatz fällt es wieder aus.

Analysen:

0,1645 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei $8^1/_2{}^0$ und 717 mm.
0,1538 g „ „ 0,3233 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.
0,1508 g „ „ 0,3194 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5N_3$:		Gefunden:	
N	13,42 %		13,25 %
C	57,51 %	57,33 %	57,76 %
H	3,51 %	3,57 %	4,00 %

2.4-Dinitrostilben-4'-aldoximazetat.



$^1/_2$ g Dinitrostilbenaldoxim wird mit 25 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Azetat als hellgelber, kristalliner Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren durch Nachwaschen mit Äther von dem Essigsäureanhydrid befreit wird. Ausbeute $^1/_2$ g.

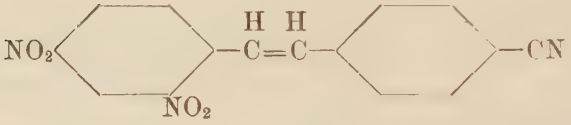
Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das Azetat bei 184—185°. Es ist in Eisessig leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Analysen:

0,1417 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 12° und 720,5 mm.
0,1376 g „ „ 0,2878 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_6N_3$:	Gefunden:
N 11,83 %	11,82 %
C 57,46 %	57,05 %
H 3,66 %	3,77 %

2.4-Dinitrostilben-4'-nitril.



24 g Dinitrostilbenaldoxim werden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid sechs Stunden am Rückflufskühler gekocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen Dinitrostilbennitril in gelbbraunen Kristalnadeln ab. Ausbeute 17 g. Dem Essigsäureanhydrid werden durch Wasserzusatz weitere 3 g entzogen.

Aus Nitrobenzol kristallisiert das Nitril in hellgelben, feinen Nädelchen. Schmelzp. nach mehrfachem Umkristallisieren 226—227°. Es ist in Alkohol, Äther und Ligroin schwer, leichter in Benzol und Chloroform und leicht in Azeton löslich. Zum Umkristallisieren eignet sich Nitrobenzol und Nachwaschen mit Essigäther.

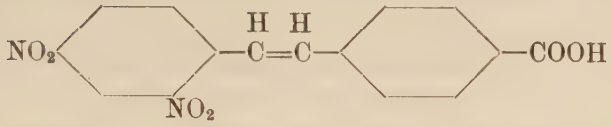
Die alkoholische Lösung gibt mit methylalkoholischem Kali eine grünliche Färbung, die beim Erwärmen schnell über Braun in Rot übergeht.

Analysen:

0,1592 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 12° und 719 mm.
0,1478 g „ „ 0,3304 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N 14,24 %	14,37 %
C 61,02 %	60,96 %
H 3,05 %	3,35 %

2.4-Dinitrostilben-4'-karbonsäure.



Die Verseifung des Nitril zur Säure geschieht in der Weise, dafs 4 g Dinitrostilbennitril mit 40 ccm Eisessig und 32 ccm konz. Salzsäure acht Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt werden. Man erhält so die Karbonsäure in langen gelben bis gelbbraunen derben Kristallen, die schon nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigen. Aus der Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen Säure durch Wasser fällen, die zur Reinigung nach ihrer Lösung in verdünntem Ammmoniak durch Säurezusatz ausgefällt und aus Nitrobenzol umkristallisiert werden. Ausbeute 4 g.

Dinitrostilbenkarbonsäure kristallisiert aus Nitrobenzol in kleinen verfilzten, hellgelben Nadeln. Schmelzp. 250—252°. In Azeton und Essigäther ist sie leicht, in Alkohol schwerer und in Benzol schwer löslich. Von ihren Salzen ist das Ammoniumsalz in Wasser leichter löslich als das Natrium- oder Kaliumsalz. Zur Herstellung einer Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes empfiehlt es sich, die Säure in verdünntem Ammoniak zu lösen und nach Zusatz der berechneten Menge Alkalikarbonat das Ammoniak durch einen Dampfstrom zu vertreiben.

Analyse:

0,1690 g Substanz gaben 0,3547 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6N_2$:		Gefunden:
C	57,32 %	57,25 %
H	3,50 %	3,47 %

Oxydation der Dinitrostilbenkarbonsäure mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung.

2.4-Dinitrobenzaldehyd.

Zu der mit Äther überschichteten Lösung des Natriumsalzes von $6^1/_2$ g Dinitrostilbenkarbonsäure in 900 ccm Wasser läfst man bei einer Temperatur von 7—10° unter Umrühren mit der Turbine 110 ccm

einer 5proz. Kaliumpermanganatlösung langsam einfliefsen, so dafs das Eintragen ungefähr 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt. Bei diesem Vorgange scheidet sich das Natriumsalz der Dinitrostilbenkarbonsäure wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser gallertartig ab und läfst zu Beginn der Oxydation die ganze Flüssigkeit gestehen, so dafs man gut tut, dem Rühren der Turbine mit einem Glasstab nachzuhelfen. Nach dem Eintragen des Permanganats äthert man mehreremal aus, filtriert den Äther, trocknet ihn durch Schütteln mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert ihn ab. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das bald kristallinisch erstarrt und aus 2.4-Dinitrobenzaldehyd besteht. Ausbeute 1,9 g. Schmelzpunkt des Rohproduktes 60—62° und nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther Schmelzp. 67—$67^1/_2$°.

Als Nebenprodukte entstehen Terephtalsäure und 2.4-Dinitrobenzoesäure.

Versuche zur Nitrierung von p-Nitrobenzaldehyd.

3 g p-Nitrobenzaldehyd wurden in einem weithalsigen Kölbchen mit 20 ccm konz. reiner Schwefelsäure übergossen und hierzu unter Umrühren mit der Turbine und Kühlung mit Eis tropfenweise 7 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Sobald die Flüssigkeit wieder auf Zimmertemperatur gekommen war, wurde unter weiterem Umrühren mit der Turbine eine gekühlte Mischung von 3 g reiner Salpetersäure langsam zugesetzt. Hierbei fand wohl eine Erhöhung der Temperatur, die auf Reaktion schliefsen läfst, statt; aus einer herausgenommenen Probe konnte aber durch Wasserzusatz unveränderter p-Nitrobenzaldehyd ausgefällt werden.

Zur Ermittlung einer günstigen Reaktionstemperatur wurden Proben der Lösung zwei Stunden lang auf 100°, 125 und 160° erhitzt. Es ergab sich, dafs ein Erhitzen über 100° statt der erwarteten nitrierenden eine oxydierende Wirkung auf den Aldehyd ausübte, indem neben dem Ausgangsmaterial p-Nitrobenzoesäure entstand.

Ein weiterer Versuch bestand darin, dafs 3 g p-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm rauchender Schwefelsäure in der Kälte gelöst und unter Umrühren mit der Turbine mit einer Lösung von 2,3 g Kaliumnitrat in 10 ccm rauchender Schwefelsäure versetzt wurden.

Eine herausgenommene Probe zeigte, dafs keine nitrierende Wirkung eingetreten war; p-Nitrobenzaldehyd liefs sich mit Wasser

unverändert abscheiden. Mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad führte zu p-Nitrobenzoesäure.

Beide Versuche ergaben also das gleiche negative Resultat.

Oxydation des sulfurierten 2.4-Dinitrostilbens mit Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung.

2.4-Dinitrobenzaldehyd.

2.4-Dinitrostilben wird nach einem Verfahren von Dr. Escales in der Weise sulfuriert, dafs man 45 g Dinitrostilben in 112 g rauchende Schwefelsäure einträgt. Zur Vollendung der Sulfurierung erhitzt man noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad.

A. Nach der angegebenen Weise sulfuriert man 21 g Dinitrostilben mit 51 g rauchender Schwefelsäure, trägt das Sulfurierungsprodukt in 700 ccm Wasser und äthert so lange aus, bis der Äther schwach gelb gefärbt ist. Darauf trägt man in die Flüssigkeit, die man mit Äther überschichtet und auf einer Temperatur von 8—12° hält, unter Umrühren mit der Turbine 315 ccm 5proz. Kaliumpermanganatlösung ein. Der Oxydationsprozefs wird so geleitet, dafs er 1—$1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt. Es scheiden sich reichliche Mengen von Braunsteinschlamm ab, die vor dem Ausäthern der Flüssigkeit in Lösung gebracht werden müssen. Zu dem Zwecke gibt man unter Anwärmen und Schütteln am Rückflufskühler so lange kleine Mengen (im ganzen etwa 6—7 g) Oxalsäure zu der braunsteinhaltigen Flüssigkeit, bis Flüssigkeit und Äther klar gelb geworden sind. Nun äthert man 3—4mal aus (Prüfung des Äthers auf Dinitrobenzaldehyd mit Phenylhydrazin oder Azeton und Soda), schüttelt zur Entfernung von Dinitrobenzoesäure mit einer Lösung von 20 g Natriumazetat in 50 ccm Wasser, trocknet den Äther mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert ihn ab. Es hinterbleiben aufser 2.4-Dinitrobenzaldehyd geringe Mengen Essigsäure, die beim Evakuieren über Natronkalk entfernt werden. Ausbeute $3^1/_2$ g.

B. Die Ausbeute wird um eine Kleinigkeit durch folgende Abänderung des Verfahrens verbessert. Eine wie bei A. bereitete Lösung von Dinitrostilbensulfosäure schüttelt man bei Zugabe von Äther

und Eis drei Stunden lang mit 12 g festem Kaliumpermanganat, hebt den Äther, der sich klar abscheidet, ab und oxydiert nochmals nach Zugabe von Eis und Äther durch mehrstündiges Schütteln mit 200 ccm 5proz. Permanganatlösung. Nach Lösung des Braunsteins mit Oxalsäure wird einigemal ausgeäthert und der gesamte Äther wie bei A. verarbeitet. Ausbeute 4 g.

C. Nach einem anderen Verfahren, bei dem annähernd die gleichen Ausbeuten erzielt wurden, wird die wässerige Lösung der Sulfosäure, ohne sie vorher auszuäthern, wie bei A. oder B. oxydiert und aus dem ätherischen Auszug durch Schütteln mit 40proz. käuflicher Natriumbisulfitlösung die Bisulfitverbindung des Dinitrobenzaldehyds abgeschieden, die beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zum Dinitrobenzaldehyd führt.

Versuche zur Oxydation des sulfurierten Dinitrostilbens mit Braunstein und Schwefelsäure.

10 g Dinitrostilben, die nach der Vorschrift von Dr. Escales mit 25 g rauchender Schwefelsäure sulfuriert worden waren, wurden in 150 g 65proz. (Vol. %) Schwefelsäure gegeben und hierzu bei 20° unter Umrühren mit der Turbine in kleinen Portionen 7 g künstlicher Braunstein eingetragen. Der Braunstein wurde zum Teil verbraucht. Die Masse wurde aber schon nach kurzer Zeit so dickflüssig und verschmiert, dafs kein wirksames Umrühren mit der Turbine mehr möglich war. Ein Zusatz von weiteren 150 g 65proz. Schwefelsäure zur Verdünnung der Masse war nur von kurzer Wirksamkeit. Die Mafse wurde in Wasser eingetragen, ausgeäthert und der Äther mit Natriumazetat und später mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es schieden sich nur äufserst geringe Mengen der Bisulfitverbindung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds ab.

In gleicher Weise ergaben andere Oxydationsversuche in 400 ccm 65proz. und in 98proz. Schwefelsäure sowie bei Anwendung mäfsiger Temperatur (40°) keine zufriedenstellende Resultate.

Oxydation des Dinitrostilbens mit Salpetersäure.

2.4-Dinitrobenzaldehyd. Tetranitrostilben (Schmelzp. 195—196°).

Eine Reihe von Versuchen, die mit rauchender und gewöhnlicher konz. Salpetersäure angestellt wurden, zeigten, dafs eine

6—24stündige Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure vom spez. Gew. 1,43 die besten Ausbeuten an Aldehyd, und zwar bis 8 % Ausbeute, an 2.4-Dinitrobenzaldehyd lieferte.

20 g Dinitrostilben werden mit 250 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,43 bei Anwendung eines Kühlers gekocht. (Unsere Kühlvorrichtung, die sich bei allen Oxydationsversuchen mit Salpetersäure als sehr praktisch erwies, bestand darin, daſs ein mit durchgeleitetem Wasser gekühltes Reagenzrohr, das gerade in den Hals des Oxydationsgefäſses hineinpaſste, angewandt wurde.) Unter lebhafter Entwicklung von salpetriger Säure tritt schon nach kurzer Zeit Lösung des Dinitrostilbens ein. Nach sechsstündigem Kochen gieſst man die Lösung in $1^1/_2$ bis 2 l in der Kälte gesättigte Natriumsulfatlösung. Den sich ausscheidenden gelbweiſsen Niederschlag, der zum Teil aus Tetranitrostilben besteht, filtriert man ab, zerkleinert und trocknet ihn auf Ton.

Das Filtrat äthert man mehrfach aus, befreit den Äther durch Schütteln mit Natriumsulfat oder Erhitzen am Rückfluſskühler mit Calciumkarbonat von Salpetersäure und kocht ihn mit der vorher erwähnten festen Substanz mehrere Stunden am Rückfluſskühler. Es hinterbleibt jetzt fast reines Tetranitrostilben (Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Eisessig 195—196°).

Den Äther schüttelt man zur Entfernung von Säuren (namentlich von 2.4-Dinitrobenzoesäure) mit einer in der Kälte bereiteten Lösung von 20 g Natriumazetat in 50 g Wasser eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine und darauf eine weitere halbe Stunde mit 15 ccm einer 40 proz. käuflichen Lösung von Natriumbisulfit. Es scheiden sich die Bisulfitverbindungen des Benzaldehyds und 2.4-Dinitrobenzaldehyds aus, die nach der Zersetzung mit stark verdünnter Salpetersäure in der Wärme durch Wasserdampfdestillation zu trennen sind.

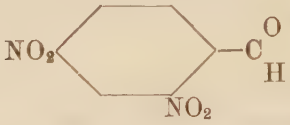
Versuch zur Oxydation von 2.4-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure.

2 g Dinitrotoluol wurden 7 Stunden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fiel unverändertes Dinitrotoluol aus. Trotzdem wurde in Natriumsulfatlösung eingetragen, mit Essigäther extrahiert und der Essigäther mit Natriumbikarbonat und Natriumbisulfitlösung behandelt. Es schied sich keine Spur einer Bisulfitverbindung eines Aldehyds aus.

Versuch zur Spaltung von 2.4-Dinitrostilben mit alkoholischer Schwefelsäure.

2 g Dinitrostilben wurden im Einschmelzrohr mit 10 ccm alkoholischer Schwefelsäure (100 Gew.-Teile 90proz. Alkohol und 5 Gew.-Teile Schwefelsäure) 12 Stunden auf 150° erhitzt. Sowohl bei diesem als bei einem analogen Versuch, bei dem die Temperatur auf 200° gehalten wurde, konnte beim Erwärmen mit ammoniakalischer, alkalischer Silberlösung kein Aldehyd nachgewiesen werden.

2.4-Dinitrobenzaldehyd.



Darsellung: Aus 2.4-Dinitrostilbenkarbonsäure (vergl. d.), aus Dinitrostilbensulfosäure (vergl. d.) und aus Dinitrostilben (vergl. d.) durch Oxydation.

2.4-Dinitrobenzaldehyd schmilzt bei 68—69°. Er kristallisiert aus wenig Äther in langen, schwach gelb gefärbten, durchsichtigen Nadeln. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig ist er leicht löslich, in Wasser und Ligroin schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist er kaum merklich flüchtig. Die wässerige Lösung des Aldehyds läfst ihn beim Verdunsten in grofsen, gelben, undurchsichtigen Kristallnadeln zurück. Er reduziert ammoniakalische, alkalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen sowie Fehling'sche Lösung[1]) in der Wärme unter Braunfärbung.

1. Da auch die drei einfachen Nitrobenzaldehyde in alkalischer Lösung Fehling'sche Lösung reduzieren und ebenso der Terephtalaldehyd, während Benzaldehyd Fehling'sche Lösung (vergl. B. 14, 1950) nicht reduziert, ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieses Reduktionsvermögen nicht den Aldehyden selbst, sondern ihren alkalilöslichen Formen zukommt.

An der Luft zeigt sich der Aldehyd sehr beständig und ebenso zeigt er eine erstaunliche Beständigkeit gegen rauchende und ge-

---

1) Privatmitteilung von Herrn Prof. Thiele.

wöhnliche konz. Salpetersäure. Durch 16stündiges Erwärmen mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad wurde er kaum merklich oxydiert.

In Soda ist Dinitrobenzaldehyd in der Kälte kaum löslich, in der Wärme tritt unter Braunfärbung allmähliche Lösung ein (unter Zersetzung). In eiskalter Natronlauge löst sich der Aldehyd mit hellgelber Färbung und ist durch Eintragen seiner Lösung in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure unzersetzt ausfällbar.

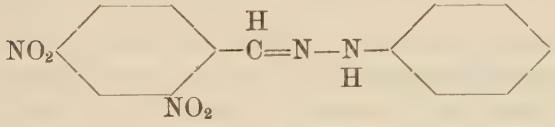
Zur Reinigung kristallisiert man ihn entweder aus wenig Äther um, fällt ihn aus seiner ätherischen Lösung mit Gasolin oder läfst ihn nach dem Auskochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle nach Wasserzusatz auskristallisieren und erhitzt die ausgeschiedenen Kristalle zur Entfernung von Kristallalkohol im Trockenschranke auf 80°.

Analysen:

0,1785 g Substanz gaben 14,43 ccm N bei 13° und 721 mm.
0,1830 g „ „ 0,2859 g CO_2 und 0,0347 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_4O_5N_2$:		Gefunden:
N	14,28 %	14,43 %
C	42,85 %	42,61 %
H	2,04 %	2,10 %

Phenylhydrazon des 2.4-Dinitrobenzaldehyds.



Eine Lösung von 0,5 g Dinitrobenzaldehyd in wenig Alkohol versetzt man mit einer alkoholischen Lösung von 0,3 g Phenylhydrazin und einem Tropfen Eisessig. Das Hydrazon scheidet sich schon in der Kälte, besser noch bei kurzem Anwärmen auf dem Wasserbad, als äufserst voluminöser roter Niederschlag ab. Nach dem Absaugen des Niederschlags werden der Mutterlauge durch Zugabe von Essigsäure noch sehr geringe Mengen Hydrazon entzogen. Ausbeute quantitativ.

Der Schmelzpunkt des unter Zersetzung schmelzenden Phenylhydrazons liegt bei 223—224°. Es kristallisiert aus Eisessig in kleinen

rotbraunen Nädelchen, die die ganze Masse durchsetzen. In kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig ist es schwer löslich, leichter in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig und in Azeton.

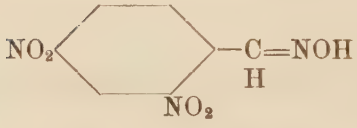
In konz. Schwefelsäure löst sich das Hydrazon unzersetzt mit roter Farbe, in konz. Salpetersäure dagegen mit gelber. Auf Zusatz von Soda oder Ammoniak zur Lösung des Hydrazons in Salpetersäure bekommt man wieder eine rote Färbung. Die alkoholische Lösung des Phenylhydrazons gibt mit methylalkoholischem Kali eine tiefblaue Färbung, die auf Säurezusatz rot wird.

Analysen:

0,1452 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 9° und 728 mm.
0,1360 g „ „ 0,2719 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_4$:	Gefunden:
N 19,58 %	19,66 %
C 37,94 %	37,93 %
H 2,76 %	2,82 %

Dinitrobenzaldoxim.



0,5 g Dinitrobenzaldehyd werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammengegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. Die Oximierung ist dann beendet, wenn ein Tropfen der Lösung beim Erwärmen mit Azeton und Sodalösung keine Bildung von Dinitroindigo mehr gibt, wozu ungefähr $^1/_2$—1 Stunde erforderlich ist. Nach dem Einengen und Erkaltenlassen der Lösung scheidet sich das Oxim in gelben Kristallen aus. Ausbeute fast theoretisch.

Das Oxim kristallisiert aus Wasser in dünnen, schwach gelb gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 125—126°. In Äther, Azeton und Eisessig ist es leicht löslich, ferner in heifsem Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser.

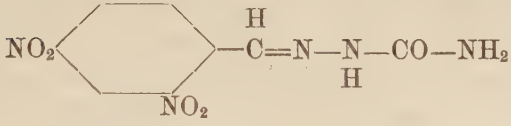
Durch $^1/_2$stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade wird es in seine Komponenten zurückgespalten.

Analysen:

0,1602 g Substanz gaben 28,2 ccm N bei 10° und 724 mm.
0,1387 g „ „ 0,2033 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_5O_5N_3$:	Gefunden:
N 19,91 %	20,06 %
C 39,81 %	39,97 %
H 2,37 %	2,70 %

Semikarbazon des 2.4-Dinitrobenzaldehyds.



Zur alkoholischen Lösung von 0,65 g Dinitrobenzaldehyd gibt man eine Lösung, die aus 0,5 g salzsaurem Semikarbazid, 0,5 g Natriumazetat und wenig Wasser unter gelindem Erwärmen hergestellt worden ist. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit von ausgeschiedenen Kristallen. Zur Vollendung der Reaktion läfst man einige Stunden stehen. Ausbeute fast theoretisch.

Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkristallisierten Semikarbazons wurde bei 253° gefunden. Es kristallisiert aus Wasser in zeisiggelben, winzigen Kristallen, ist in Benzol, Alkohol, Äther, Azeton und Gaselin kaum merklich und in Eisessig leicht löslich. 1 Liter kochendes Wasser löst annähernd 0,2 g Semikarbazon.

In heifser Natronlauge löst es sich mit intensiv gelbroter Farbe und ist durch Säuren unverändert fällbar. Ammoniak und Soda lösen es schwerer. Aus seiner Lösung in konz. Salpetersäure fällt es beim Verdünnen wieder heraus.

Analysen:

0,1210 g Substanz gaben 29,4 ccm N bei 9° und 725 mm.
0,1507 g „ „ 0,2098 g CO_2 und 0,0383 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_5N_5$:	Gefunden:
N 27,67 %	27,86 %
C 37,94 %	37,93 %
H 2,76 %	2,82 %

Bisulfitverbindung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds.

Die Lösung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds in Äther, Alkohol oder Essigäther wird mit einer 40proz. Natriumbisulfitlösung eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt und der sich ausscheidende weifse Kristallbrei abgesaugt und erst mit verdünntem und später reinem Alkohol ausgewaschen.

Man erhält so weifse mikroskopisch kleine Kristalle, die in Alkohol und Äther unlöslich sind und sich durch Umkristallisieren aus ihrer bis zum Sirup eingedampften wässerigen Lösung oder durch Ausfällen aus ihrer wässerigen Lösung mit Alkohol reinigen lassen.

Mit Mineralsäuren läfst sich die Bisulfitverbindung spalten. Verdünnte Schwefelsäure wirkt hierbei am ungünstigsten; nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Abspaltung von schwefliger Säure noch deutlich durch den Geruch nachweisbar. Der dabei erhaltene Aldehyd ist sehr stark verschmiert. Salzsäure wirkt günstiger. Den besten Erfolg hat man bei der Zersetzung der Bisulfitverbindung durch Erwärmen derselben mit stark verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad.

(Von einer weitern Untersuchung sowie dem Analysieren der Bisulfitverbindung wurde nach dem Erscheinen der Arbeiten von Sachs und Cohn Abstand genommen.)

Tetranitrostilben (Schmelzp. 195—196°).[1])

Die Darstellung geschieht durch Behandlung von Dinitrostilben mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,43 (vergl. S. 28).

Schmelzp. 195—196°. Es kristallisiert aus Eisessig in langen schwach gelblichen Nadeln. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Gasolin ist es kaum merklich löslich, in Azeton und Eisessig löslich. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ebenfalls beim Erwärmen.

Tetranitrostilben ist durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali in der Kälte in ein wasserlösliches Salz überführbar und hieraus auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ausfällbar.

Analysen:

0,1567 g Substanz gaben 22,3 ccm N bei 12° und 708 mm.
0,1489 g „ „ 0,2524 g CO_2 und 0,0299 g H_2O.

1) Über Konstitution siehe S. 15 u. 16.

Berechnet für $C_{14}H_8O_8N_4$:	Gefunden:
N 15,55 %	15,71 %
C 46,66 %	46,34 %
H 2,22 %	2,23 %

Oxydation von Tetranitrostilben (vom Schmelzp. 195—196°) mit alkalischer Permanganatlösung.

1 g Tetranitrostilben vom Schmelzp. 195—196° wurde nach dem Lösen in wenig heifsem Azeton durch Wasserzusatz fein ausgefällt, mit Wasser gut ausgewaschen und mit einigen Kubikzentimetern methylalkoholischem Kali mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Auf Wasserzusatz trat klare Lösung ein. In derselben wurde soviel konz. wässerige Permanganatlösung gegeben, bis nach mehrstündigem Kochen am Rückflufskühler die rote Permanganatfärbung noch zu erkennen war. Nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Braunsteins wurde angesäuert (Entwicklung nitroser Dämpfe), auf dem Wasserbad erwärmt, Luft durchgesaugt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit 4—5mal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliefs nach dem Abdestillieren 0,4 g feste Substanz, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzp. 136—143° hatte und sich durch Mischprobe als o-Nitrobenzoesäure erwies.

Dinitroindigo.

Eine Lösung von 0,5 g 2,4-Dinitrobenzaldehyd in 2 ccm Azeton wird nach gelindem Anwärmen mit 2 ccm 20proz. Natriumkarbonatlösung versetzt und unter häufigem Umschütteln am Steigrohr auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Zusatz der Natriumkarbonatlösung färbt sich das Kondensationsgemisch sofort dunkel. Nach Verlauf von ungefähr 10 Minuten ist die Reaktion beendet und man hat eine breiartige Masse, die beim Absaugen der rotgefärbten Mutterlauge ein dunkelbraunes (fast schwarzes) Kristallpulver hinterläfst, das man durch Nachwaschen mit stark verdünntem Azeton und Wasser reinigt.

Der entstandene Dinitroindigo ist in Azeton mit grünstichigblauer Farbe löslich. Schwefelsäure löst ihn gleichfalls ohne Zersetzung. In den übrigen gebräuchlichen Reagenzien ist er schwer löslich.

Bei der Reduktion der Lösung von Dinitroindigo in Azeton mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhält man nach kurzer Zeit eine violette

Färbung, die voraussichtlich dem Diamidoindigo zukommt und schliefslich eine farblose Lösung (Küpe), die sich beim Schütteln mit Eisenchlorid nur schwach färbt.

(Eine genauere Untersuchung wurde nach dem Erscheinen der Publikationen von Sachs und Cohn unterlassen.)

Versuche über die alkalilösliche Form des 2.4-Dinitrobenzaldehyds.

I.

1 g staubfein gepulverter Dinitrobenzaldehyd, 200 ccm Wasser und 200 g kleingestofsenes Eis liefs man nach Zugabe einer kalten Lösung von 0,3 g Kalilauge in Wasser bis zur Lösung des Aldehyds schütteln, gab unter kräftigem Umrühren tropfenweise 1,2 g Benzoylchlorid zu und schüttelte die gekühlte Lösung noch eine Stunde auf der Schüttelmaschine. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich kein Benzoylderivat des Dinitrobenzaldehyds abgeschieden und war auch in der alkalischen Lösung nicht nachweisbar.

Versuche mit Änderung der Mengen Alkali und Benzoylchlorid ergaben das gleiche negative Resultat.

II.

1 g Dinitrobenzaldehyd wurde in 50 ccm Methylalkohol gelöst und bei Eiskühlung $1^1/_2$ g 23proz. methylalkoholisches Kali hinzugegeben. Es entstand eine rein hellgelbe Lösung, die man mit 1 g Jodmethyl versetzte und unter häufigem Umschütteln drei Tage in der Kälte stehen liefs. Die Lösung färbte sich allmählich dunkel und hinterliefs nach Zusatz von Wasser, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers ein Öl, das nach tagelangem Stehen im Exikkator Kristalle von Dinitrobenzaldehyd absetzte. Aus der Lösung des Öls in Alkohol odes Gasolin konnte ebenfalls nur Dinitrobenzaldehyd kristallin erhalten werden. Die ätherische Lösung des Öls liefs endlich beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung nach und nach immer gröfsere Mengen der Bisulfitverbindung des Dinitrobenzaldehyds fallen.

Das allmähliche Entstehen der Bisulfitverbindung schlofs die Annahme nicht aus, dafs wir es mit einer Methylverbindung des Aldehyds zu tun hatten, die mit der Zeit in den Aldehyd überging und so mit der Natriumbisulfitlösung reagierte. Ob es ein Methylazetal des Aldehyds war, konnte wahrscheinlich ein Kontrolversuch entscheiden. Dinitrobenzaldehyd wurde zu diesem Zwecke mehrere

Stunden mit 3proz. methylalkoholischer Salzsäure am Rückflufskühler gekocht. Hierbei erhielt man gleichfalls ein Öl, das aber selbst nach dreitägigem Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natriumbisulfitlösung keine Bisulfitverbindung lieferte. Dadurch war festgestellt worden, dafs, wenn überhaupt eine Methylverbindung des Aldehyds, hier kein Methylazetal des Dinitrobenzaldehyds vorlag.

III.

Eine wie bei I. bereitete eiskalte, wässerige, alkalische Lösung von Dinitrobenzaldehyd versuchte man durch längeres Stehenlassen (3—5 Tage) in der Kälte mit Monochloressigsäure in Reaktion zu bringen. Beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren wurde ein gelbbrauner Körper abgeschieden, der in Ammoniak, Soda und Natronlauge in der Kälte leicht und mit bordeauxroter Farbe löslich war, sich aber in Wasser, Alkohol, Eisessig und Ligroin nicht merklich löste. Durch mehrfaches Ausfällen seiner Lösung in verdünnter Soda wurde er nicht heller gefärbt, ebenso nicht durch Behandlung seiner alkalischen Lösung mit Tierkohle oder durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Seine Verbrennung ergab:

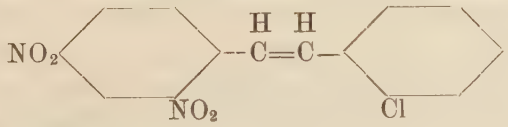
Analysen:

0,2251 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 21° und 750 mm.
0,1455 g „ „ 0,2466 g CO_2 und 0,9387 g H_2O.

N 11,87 %
C 46,23 %
H 2,96 %

Der Schmelzpunkt lag über 270°. Die alkalische Lösung des Aldehyds läfst nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ebenfalls einen Körper auf Säurezusatz fallen, der Alkalilöslichkeit und auch sonst grofse Ähnlichkeit mit dem obig geschilderten Körper besitzt. Es veranlafst mich dies mit anzunehmen, dafs der erhaltene Körper ohne Einwirkung der Chloressigsäure entstanden war.

2.4-Dinitro-2'-chlorstilben.



40 g Dinitrotoluol und 31 g o-Chlorbenzaldehyd werden im Ölbad zusammengeschmolzen, mit 20—30 Tropfen Piperidin versetzt

und ungefähr 2—3 Stunden am Steigrohr auf 140—150° erhitzt. Die Masse bräunt sich bei lebhafter Wasserabspaltung und verdickt sich zum Schlusse der Reaktion zu einem Kristallbrei, der nach dem Abkühlen fest wird. Nach dem Zerkleinern der Kondensationsmasse kristallisiert man aus Eisessig um. Ausbeute fast theoretisch.

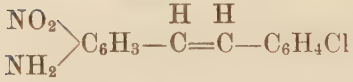
Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkristallisieren 173—174°. Es ist in Azeton und Chloroform leicht löslich, ferner in heifsem Alkohol und Eisessig. Schwer löslich ist es in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Seine alkoholische Lösung gibt mit methylalkoholischem Kali eine grüne Färbung, die in der Wärme schnell in Braun übergeht.

Analysen:

0,1221 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 12° und 716,5 mm.
0,2099 g „ „ 0,0973 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_9O_4N_2Cl$:		Gefunden:
N	9,19 %	9,25 %
Cl	11,65 %	11,49 %

Nitroamidochlorstilben.



In ein kleines Kölbchen gibt man 3 g Dinitrochlorstilben, 12 g absoluten Alkohol und 4 g konz. Ammoniak und leitet in der Kälte bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein. Nach Beendigung erwärmt man $^1/_4$ Stunde am Rückflufskühler auf dem Wasserbad und leitet von frischem Schwefelwasserstoffgas ein und wiederholt den Prozefs noch einmal. Beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases konnte man beobachten, wie sich die gelbe, alkoholische Lösung des Dinitrochlorstilben fast momentan rot färbte; nach mehrmaligem Einleiten war die Flüssigkeit mit dunkelroten Kristallen vollkommen erfüllt. Ausbeute 2,7 g.

Zur Reinigung kristallisiert man aus Alkohol um oder löst das Rohprodukt in 150—200 ccm Alkohol und leitet in die Lösung, die man von aufsen mit Eis kühlt, gasförmige Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Färbung. Es scheidet sich das Chlorhydrat der

Base in schönen, gelben Nädelchen aus, das durch Kochen mit Wasser die freie Base zurückliefert.

Schmelzp. 164—166°. Es kristallisiert aus Alkohol in tiefroten, verfilzten Nadeln und ist in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird mit konz. Mineralsäuren entfärbt. Die diazotierte Lösung der Base kuppelt mit alkalischer R. Salzlösung rot.

Analyse:

0,1424 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei $10^1/_2$° und 726 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
N 10,20 %	10,09 %

Chlorhydrat.

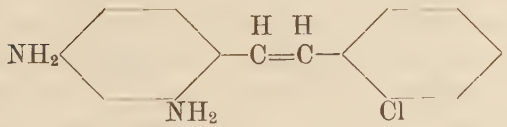
Es wird aus der alkoholischen Lösung von Nitroamidochlorstilben durch gasförmige Salzsäure in hellgelben, kristallinischen Nadeln abgeschieden und schmilzt bei 186—204° (unter Zersetzung). Beim Liegen im Exsikkator oder schneller an der Luft färbt es sich rötlich; seine Umwandlung in die freie Base ist beim Kochen mit Wasser vollkommen.

Analyse:

0,1808 g Substanz gaben 0,0819 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl + HCl$:	Gefunden:
Cl 11,21 %	11,41 %

2.4-Diamido-2'-chlorstilben.



Zu 5 g feinzerkleinertem oder kleinkristallin abgeschiedenen Dinitrochlorstilben, das man mit 100 g Eisessig übergossen hat, gibt man unter Umrühren mit der Turbine langsam etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür-Eisessiglösung, erwärmt einige Stunden unter Umschütteln auf dem Wasserbad und läfst über Nacht stehen.

Es scheidet sich das Zinndoppelsalz der Diamidobase als feinkristallisierter, hellgelber Niederschlag ab, den man in Wasser löst und in dünnem Strahl in 40 ccm heifse 20proz. Natronlauge einträgt. Man erhält so die Base als hellgelben Niederschlag, der nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol schwach gelblich gefärbt ist und den Schmelzp. 125—127° zeigt.

In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich. Verdünnte Mineralsäuren lösen es farblos, Natriumkarbonat fällt es wieder aus. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Diazotieren orangefarbig und kuppelt mit R. Salzlösung rot.

Analysen:

0,1412 g Substanz gaben 13,9 ccm N bei $10^1/_2{}^0$ und 731,5 mm.
0,1403 g „ „ 0,3547 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
N	11,45 %	11,28 %
C	68,71 %	68,93 %
H	5,32 %	5,50 %

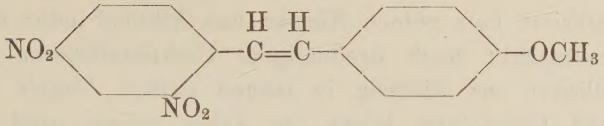
Versuch zur Reduktion einer Nitrogruppe in Dinitrochlorstilben mit salzsaurer Zinnchlorür-Eisessiglösung.

2 g Dinitrochlorstilben wurden in analoger Weise wie beim Diamidochlorstilben mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge salzsaurer Zinnchlorür-Eisessiglösung behandelt.

Das über Nacht ausgeschiedene gelbe Produkt wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton $^1/_2$ Stunde mit 40 ccm Wasser gekocht (um aus dem eventuellen Zinndoppelsalz die Base frei zu machen); die ungelöste gelbliche Masse wurde in heifsem Alkohol aufgenommen (der beim Erkalten Dinitrochlorstilben Schmelzp. 172 bis 174° fallen liefs) und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es schied sich kein Chlorhydrad einer Amidobase ab.

In dem wässerigen Filtrat war beim Eintragen desselben in wenig heifse 20proz. Natronlauge die Diamidobase nachweisbar vorhanden.

Dinitromethoxystilben.



3,4 g Dinitrotoluol und 2,5 g Anisaldehyd werden unter Zusatz von 30 Tropfen Piperidin durch Erhitzen auf dem Ölbad kondensiert. Man geht hierbei anfangs mit der Temperatur auf 125°, läfst sie dann auf 115° sinken und erhitzt eine halbe Stunde. Die Masse erstarrt in der Wärme zu einem festen, rötlichen Kristallbrei.

Schmelzp. 159—160°. Dinitromethoxystilben erhält man aus Eisessig in braunroten, stark glänzenden Kristallen. Es ist in Azeton und Chloroform leicht, in Alkohol schwer und in Gasolin sehr schwer löslich. Zum Umkristallisieren empfiehlt sich Eisessig oder Benzol.

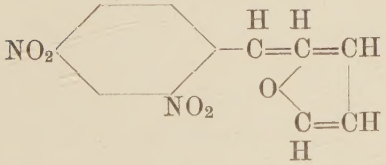
Mit konz. Schwefelsäure geben geringe Mengen Dinitromethoxystilben bei gelindem Erwärmen eine prachtvolle kirschrote Färbung, die längere Zeit beständig ist. Die alkoholische Lösung des Körpers färbt sich mit methylalkoholischem Kali braun.

Analysen:

0,1927 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 23° und 748 mm.
0,1308 g Substanz gaben 0,2877 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5N_2$:		Gefunden:
N	9,33 %	9,55 %
C	60,00 %	60,05 %
H	4,00 %	4,03 %

Dinitrophenylfurfuräthylen.



3 g Furfurol und 6 g Dinitrotoluol werden nach Zusatz von 15 Tropfen Piperidin am Steigrohr im Ölbad auf 125° erhitzt. Die Kondensation ist nach 20 Minuten beendet, während welcher Zeit man mit der Temperatur auf 100° zurückgeht. Die Masse, die beim

Erkalten kristallinisch wird, befreit man durch Absaugen oder Aufstreichen auf Ton von einer stark braungefärbten öligen Mutterlauge und kristallisiert den gelben Körper aus Alkohol oder Eisessig um.

Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkristallisieren 137—138°. Es kristallisiert aus Eisessig in langen gelben Nadeln und ist in Azeton und Chloroform leicht, in Äther schwer und in Gasolin sehr schwer löslich. In Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter nicht beständiger Farbe.

Analysen:

0,1402 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 24° und 754 mm.
0,1883 g Substanz gaben 0,3830 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O_5N_2$:		Gefunden:
N	10,77 %	10,62 %
C	55,38 %	55,47 %
H	3,08 %	3,34 %